

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-297499

出 願 人

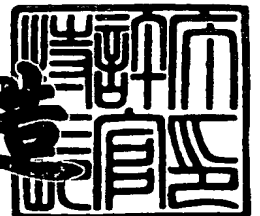
Applicant (s):

松下電器産業株式会社

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3092099

【書類名】 特許願
 【整理番号】 2205020038
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 4/32
 H01M 10/28

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 谷川 太志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中村 靖志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 和泉 陽一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 前田 明宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 暖水 慶孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 湯浅 浩次

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 84275

【出願日】 平成12年 3月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ペースト型正極およびニッケル水素蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 X 重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルの a 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 1 の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルの b 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 2 の活物質とを含む正極であって、関係式：

- (1) $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、
- (2) $0.01 \leq (aX/100 + bY/100) / (X+Y) \leq 0.20$ 、
- (3) $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および
- (4) $2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X+Y) < 2.2$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極。

【請求項 2】 X 重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルの a 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 1 の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルの b 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 2 の活物質と、c 重量部の水酸化コバルト粉末とを含む正極であって、関係式：

- (1) $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、
- (2') $0.01 \leq (aX/100 + bY/100 + c) / (X+Y) \leq 0.20$ 、
- (3) $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および
- (4') $2.1 \leq (2X + \alpha Y + 2c \times 288/289) / (X+Y) < 2.2$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極。

【請求項 3】 X 重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルの a 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 1 の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルの b 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 2 の活物質と、 d 重量部のオキシ水酸化コバルト粉末とを含む正極であって、関係式：

$$(1) \quad 2.5 \leq \alpha < 3.0、$$

$$(2) \quad 0.01 \leq (aX/100 + bY/100 + d) / (X + Y) \leq 0.20、$$

$$(3) \quad 0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10、 \text{ および}$$

$$(4) \quad 2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極。

【請求項 4】 前記水酸化ニッケルからなる粒子および前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガンおよびアルミニウムよりなる群から選択された少なくとも 1 種の元素を含有する固溶体である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ペースト型正極。

【請求項 5】 第 1 の活物質および第 2 の活物質におけるオキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数が 3 より大きい請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ペースト型正極。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ペースト型正極、水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ電解液、安全弁を有する封口板およびケースからなるニッケル水素蓄電池。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用ペースト型正極、水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ電解液、安全弁を有する封口板およびケースからなる密閉型ニッケル水素蓄電池であって、開放され、水銀電極を挿入された満充電状態の電池を、電池の公称容量を 1 C m A h とし

た場合に 0.2～5 C m A の電流で放電し続けたとき、前記水銀電極に対して負極の電位が - 0.6 V になるまでの負極の放電容量が、前記水銀電極に対して正極の電位が - 0.1 V になるまでの正極の放電容量よりも大きく、かつ、1.1 倍以下であるニッケル水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池用ペースト型正極およびニッケル水素蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の多くには、二次電池が搭載されている。そして、従来以上に高容量の二次電池が望まれている。そこで、アルカリ蓄電池の分野では、高容量の電池を得るために、以下のような正極の改良が行われてきた。

【0003】

アルカリ蓄電池用正極には、焼結型正極とペースト型正極がある。焼結型正極は、孔径約 10 μ m の細孔を有する基板からなる。この基板は、ニッケル粉末を焼結して得られ、80% 程度の小さい多孔度を有する。従って、この基板に充填される活物質の量は少ない。一方、ペースト型正極は、3次元に連なった孔径約 500 μ m の細孔を有する基板からなる。この基板は、95% 程度の大きい多孔度を有する。従って、この基板に充填される活物質の量は比較的多い。すなわち、ペースト型正極は高容量である。

【0004】

しかし、ペースト型正極の活物質である水酸化ニッケルの導電性は、ニッケルの酸化数が大きいと高く、酸化数が小さいと低い。そのため、充電時の水酸化ニッケルの酸化反応は円滑に行えるが、放電時のその還元反応は、末期でその導電性が低下するため円滑に行えず、放電が不十分となる。そこで、コバルト化合物等の導電剤を活物質に添加することによって正極内部の導電性を高め、十分に放

電できるようにしている。

【0005】

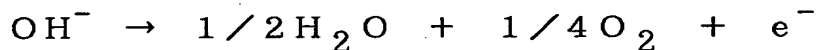
例えば水酸化コバルトを活物質に添加した場合、電池製造後の初回充電により、活物質である水酸化ニッケルの表面に導電性を有するオキシ水酸化コバルトが析出し、良好な導電ネットワークが形成される（特開昭61-74261号公報）。オキシ水酸化コバルトは、使用される電池の通常の電圧範囲では安定であり、導電ネットワークが維持される。

【0006】

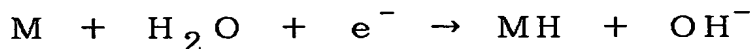
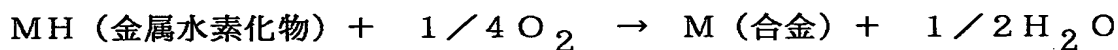
ところで、アルカリ蓄電池の負極は、正極より容量が大きくなるように作られている。正極の満充電時に未充電状態にある負極容量分を充電リザーブといい、正極が放電し終わったときに充電状態にある負極容量分を放電リザーブという。

【0007】

電池を過充電したとき、正極では、



で示される反応が起こり、酸素が発生する。この酸素は、既に負極に吸蔵されている水素と反応して、以下のように消費される。



また、この充電末期において負極の水素吸蔵合金は水素を吸蔵しにくくなっているため、充電リザーブとして水素を吸蔵していない合金を存在させ、水素の発生を抑制している。これらにより、電池の密閉が可能となる。

【0008】

ここで、活物質である水酸化ニッケルに導電剤として水酸化コバルトを添加した一般的なペースト型ニッケル正極を用いた場合の放電リザーブについて述べる。この正極を有する電池の初回充電において、水酸化コバルトはオキシ水酸化コバルトになる。このとき負極に貯えられる電気量は、放電リザーブの一部となる。水酸化ニッケルの容量は289 mA h/gであり、水酸化コバルトの容量は288 mA h/gである。したがって、水酸化ニッケル量の10重量%の水酸化コバルトを用いた場合、正極容量の約1割の放電リザーブが得られる。

【 0 0 0 9 】

また、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数は、初期には 2 であるが、電池の充電によって約 3. 2 になり、水酸化ニッケルはオキシ水酸化ニッケルになる。しかし、電池の放電は、ニッケルの酸化数が約 2. 2 になると終了する。従って、未放電状態のオキシ水酸化ニッケルが残り、正極容量の約 2 割の放電リザーブが得られる。結局、ニッケル水素蓄電池は、正極容量の約 3 割の放電リザーブを有している。

【 0 0 1 0 】

しかし、放電リザーブの適正量は、多くても正極容量の約 1 割なので、約 2 割が過剰である。言い換えると、従来の電池は、正極容量の約 2 割に相当する充放電に寄与しない水素吸蔵合金を搭載している。したがって、放電リザーブの量を適正な量に制御することにより、高価な水素吸蔵合金の使用量が減り、低コストでエネルギー密度の高い電池を得ることが可能になる。

【 0 0 1 1 】

かかる観点から、特開昭 6 0 - 2 5 4 5 6 4 号公報の電池の正極は、水酸化ニッケル、コバルトおよびコバルトの酸化に必要なオキシ水酸化ニッケルを含んでいる。この電池は、コバルトの酸化に伴う放電リザーブを削減できる。また、特開平 4 - 2 6 0 5 8 号公報および特開平 8 - 1 4 8 1 4 5 号公報の電池の正極は、オキシ水酸化コバルトを表面に有する水酸化ニッケル粉末を含んでいる。

【 0 0 1 2 】

特開平 1 1 - 2 1 9 7 0 1 号公報の電池は、従来の電池のうちでは、放電リザーブの削減を最も効果的に達成するように見える。この電池の正極は、オキシ水酸化コバルトを表面に有する水酸化ニッケル粉末である第 1 の活物質、およびオキシ水酸化コバルトを表面に有するオキシ水酸化ニッケル粉末である第 2 の活物質を含んでいる。また、第 1 の活物質と第 2 の活物質の重量比率は、(9 0 : 1 0) ~ (6 0 : 4 0) である。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平 1 1 - 2 1 9 7 0 1 号公報の電池の正極は、第 2 の活物質のオ

キシ水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が規定されていない。負極の放電リザーブ量は、第 1 の活物質と第 2 の活物質の重量比率および第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数に依存するので、特開平 1 1 - 2 1 9 7 0 1 号公報の電池においては、放電リザーブの適正量が不明であるといえる。

【0 0 1 4】

【課題を解決するための手段】

本発明は、X 重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルの a 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 1 の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルの b 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 2 の活物質とを含む正極であって、関係式：

- (1) $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、
- (2) $0.01 \leq (aX/100 + bY/100) / (X+Y) \leq 0.20$ 、
- (3) $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および
- (4) $2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X+Y) < 2.2$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極に関する。

【0 0 1 5】

本発明は、また、X 重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルの a 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 1 の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルの b 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 2 の活物質と、c 重量部の水酸化コバルト粉末とを含む正極であって、関係式：

- (1) $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、
- (2') $0.01 \leq (aX/100 + bY/100 + c) / (X+Y) \leq 0.2$

0、

(3) $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および

(4') $2.1 \leq (2X + \alpha Y + 2c \times 288 / 289) / (X + Y) < 2.2$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極に関する。

【0016】

本発明は、さらに、X重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルのa重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第1の活物質と、ニッケルの酸化数が α であるY重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルのb重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第2の活物質と、d重量部のオキシ水酸化コバルト粉末とを含む正極であって、関係式：

(1) $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、

(2'') $0.01 \leq (aX / 100 + bY / 100 + d) / (X + Y) \leq 0.2$

0、

(3) $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および

(4) $2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X + Y) < 2.2$

をすべて満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極に関する。

【0017】

ここで、水酸化ニッケルからなる粒子またはオキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルトが付着している状態には、水酸化ニッケルからなる粒子またはオキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルトが析出している状態または配されている状態、水酸化ニッケルからなる粒子またはオキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面の一部が水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルトで被覆されている状態などが含まれる。すなわち、第1の活物質は、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケルからなる粒子を広く含み、第2の活物質は、表面にオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケルからなる粒子を広く含む。

【 0 0 1 8 】

前記水酸化ニッケルからなる粒子および前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガンおよびアルミニウムよりなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有することが好ましい。この場合、水酸化ニッケルからなる粒子および前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子は、それぞれ水酸化ニッケルに対し、0.5～10重量%のニッケル以外の金属を含んでいることが好ましい。Niを主体とする複数金属の水酸化物およびオキシ水酸化物は、それぞれ水酸化ニッケル固溶体およびオキシ水酸化ニッケル固溶体とも呼ばれる。ニッケル以外の金属の含有量が少なすぎると、活物質の結晶構造変化による正極劣化が起こるため、充放電可能なサイクル数が減少する。また、ニッケル以外の金属の含有量が多すぎると、活物質であるニッケルの正極における含有量が減少して電池容量が低下する。

【 0 0 1 9 】

第1の活物質および第2の活物質におけるオキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数は、好ましくは3より大きい。このコバルトの酸化数が3よりも大きいと、電池内でコバルトがさらに酸化されることがほとんどないため、放電リザーブの量を精度よく適正量にすることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明は、また、本発明のアルカリ蓄電池用ペースト型正極、水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ電解液、安全弁を有する封口板および電池ケースからなるニッケル水素蓄電池に関する。ここで、正極以外の電池要素は、従来からニッケル水素蓄電池の製造に用いられているものを用いればよい。

【 0 0 2 1 】

本発明は、さらに、本発明のアルカリ蓄電池用ペースト型正極、水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ、アルカリ電解液、安全弁を有する封口板およびケースからなる密閉型ニッケル水素蓄電池であって、開放され、水銀電極を挿入された満充電状態の電池を、電池の公称容量を1 C m A hとした場合に0.2～5 C m Aの電流で放電し続けたとき、前記水銀電極に対して負極の電位が-0.6 Vになるまでの負極の放電容量が、前記水銀電極に対して正極の電位が-0.1 V

になるまでの正極の放電容量よりも大きく、かつ、1.1 倍以下であるニッケル水素蓄電池に関する。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

実施の形態 1

実施の形態 1 の正極は、X 重量部の水酸化ニッケルおよび前記水酸化ニッケルの a 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 1 の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケルおよび前記オキシ水酸化ニッケルの b 重量%に相当する量のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記オキシ水酸化ニッケルからなる粒子の表面に付着している第 2 の活物質とを含む。

【 0 0 2 3 】

また、この正極は、関係式：

- (1) $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、
- (2) $0.01 \leq (aX/100 + bY/100) / (X+Y) \leq 0.20$ 、
- (3) $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および
- (4) $2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X+Y) < 2.2$

をすべて満たす。

【 0 0 2 4 】

$2.5 \leq \alpha < 3.0$ とした理由は、 $2.0 < \alpha < 2.5$ になると、放電リザーブ量を適正にするための第 2 の活物質の必要量が多くなり、多くの第 2 の活物質を製造する必要が生じるからである。第 2 の活物質は第 1 の活物質を更に酸化処理して得られるため、その必要量が多くなると、製造設備が嵩張り、コストが増大してしまう。また、 $3.0 \leq \alpha$ とすると、多量の酸化剤が必要となるうえ酸化剤の利用効率が低下するため、コストが増大してしまう。

【 0 0 2 5 】

式 (2) は、第 1 の活物質の水酸化ニッケル部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第 1 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分お

よび第2の活物質のオキシ水酸化コバルト部分の総量の比率の適正範囲を示している。式(2)を満たす場合、正極のエネルギー密度を高く維持できる。前記比率が0.01未満になると、正極内の芯材-活物質、活物質-活物質間の導電ネットワークを形成することができなくなり、活物質の利用効率が低下し、電池容量が低下する。一方、前記比率が0.2をこえると、正極内の水酸化ニッケル量が減少し、正極のエネルギー密度が低下してしまう。

【0026】

式(3)は、第2の活物質におけるオキシ水酸化コバルト部分のオキシ水酸化ニッケル部分に対する重量比率(b)が、第1の活物質におけるオキシ水酸化コバルト部分の水酸化ニッケル部分に対する重量比率(a)よりも少ない、または前者の比率が後者の比率と同じであることを示している。ここで、式(1)、式(2)および式(4)を満たす場合、 $Y < X$ となる。この場合、さらに式(3)を満たせば、第2の活物質は、表面に多くのオキシ水酸化コバルトを配した第1の活物質で囲まれ、第2の活物質は第1の活物質の表面に配されたオキシ水酸化コバルトによって導電ネットワークを形成できる。その結果、正極のエネルギー密度を高く維持することができる。

【0027】

一方、式(1)、式(2)および式(4)を満たし、式(3)を満たさない、すなわち $a < b$ の場合、正極に含まれる量が第1の活物質よりも少ない第2の活物質の表面に多くのオキシ水酸化コバルトが付着しているため、正極内部にオキシ水酸化コバルトによって形成される導電ネットワークが粗密になる。その結果、電池の容量が低下したり、サイクル寿命特性が低下したりする。

【0028】

式(4)は、正極に含まれるニッケルの平均酸化数の好適な範囲を示している。正極に含まれるニッケルの平均酸化数をこの範囲に設定すると、負極電位の上昇を抑制でき、電池の高率放電特性を確保することができる。その結果、過剰な放電リザーブに相当する量の水素吸蔵合金を削減することができる。

【0029】

$(2X + \alpha Y) / (X + Y) < 2.1$ になると、負極の放電リザーブ量は、正

極容量の 1 割以上となり、電池の容量を高める効果および負極の水素吸蔵合金の使用量を削減する効果が低減する。一方、 $2.2 \leq (2X + \alpha Y) / (X + Y)$ になると、正極の放電容量が負極の放電容量よりも大きくなってしまう。

【0030】

実施の形態 2

実施の形態 2 の正極は、導電剤である水酸化コバルト粉末を含ませて、正極内の導電性を高めたものである。この正極は、水酸化コバルト粉末を c 重量部含むことおよび満たすべき関係式の一部が異なること以外、実施の形態 1 の正極と同様である。

【0031】

すなわち、この正極は、X 重量部の第 1 の活物質と、Y 重量部の第 2 の活物質と、c 重量部の水酸化コバルト粉末とを含む。また、この正極は、関係式：

$$(1) \quad 2.5 \leq \alpha < 3.0、$$

$$(2') \quad 0.01 \leq (aX / 100 + bY / 100 + c) / (X + Y) \leq 0.20、$$

$$(3) \quad 0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10、\text{ および}$$

$$(4') \quad 2.1 \leq (2X + \alpha Y + 2c \times 288 / 289) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たす。

【0032】

式 (2') は、第 1 の活物質の水酸化ニッケル部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第 1 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分、第 2 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分および水酸化コバルト添加量の総量の比率の適正範囲を示している。式 (2') を満たす場合、正極のエネルギー密度を高く維持できる。前記比率が 0.01 未満になると、正極内の芯材－活物質、活物質－活物質間の導電ネットワークを形成することができなくなり、活物質の利用効率が低下し、電池容量が低下する。一方、前記比率が 0.2 をこえると、正極内の水酸化ニッケル量が減少し、正極のエネルギー密度が低下してしまう。

【0033】

水酸化コバルト粉末は、電池組立後、オキシ水酸化コバルトあるいはオキシ水酸化ニッケルによって酸化される。従って、実施の形態2の式(4')は、実施の形態1の式(4)を補正した式となる。

【0034】

実施の形態3

実施の形態3の正極は、導電剤であるオキシ水酸化コバルト粉末を含ませて、正極内の導電性を高めたものである。この正極は、オキシ水酸化コバルト粉末をd重量部含むこと、および満たすべき関係式の一部が異なること以外、実施の形態1の正極と同様である。

【0035】

すなわち、この正極は、X重量部の第1の活物質と、Y重量部の第2の活物質と、d重量部のオキシ水酸化コバルト粉末とを含む。また、この正極は、関係式

$$(1) \quad 2.5 \leq \alpha < 3.0、$$

$$(2'') \quad 0.01 \leq (aX/100 + bY/100 + d) / (X + Y) \leq 0.20、$$

$$(3) \quad 0 < b \leq a \leq 10 \text{ または } 0 = b < a \leq 10、\text{ および}$$

$$(4) \quad 2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X + Y) < 2.2$$

をすべて満たす。

【0036】

式(2'')は、第1の活物質の水酸化ニッケル部分および第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第1の活物質のオキシ水酸化コバルト部分、第2の活物質のオキシ水酸化コバルト部分およびオキシ水酸化コバルト添加量の総量の比率の適正範囲を示している。式(2'')を満たす場合、正極のエネルギー密度を高く維持できる。前記比率が0.01未満になると、正極内の芯材-活物質、活物質-活物質間の導電ネットワークを形成することができなくなり、活物質の利用効率が低下し、電池容量が低下する。一方、前記比率が0.2をこえると、正極内の水酸化ニッケル量が減少し、正極のエネルギー密度が低下してしまう。

なお、オキシ水酸化コバルトは、コバルトの酸化数が大きいので、式（４）の補正を必要としない。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

（i）酸化実験

純水 1 リットルに亜鉛を 5 重量％含有する水酸化ニッケル固溶体粉末 A（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を 100 g 添加し、次いで、酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素量：12 重量％）を 100 ml 加えて十分に攪拌した。その後、粉末を分離して水洗・乾燥した。得られた粉末を B とする。

【 0 0 3 9 】

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の使用量を、それぞれ 200 ml、300 ml、600 ml および 1000 ml に変えたこと以外、前記と同じ手順で粉末 C、D、E および F を得た。

粉末 B～F におけるニッケルの酸化数を酸化還元滴定（ヨウ素滴定）で求めた。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の使用量とニッケルの酸化数との関係を図 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

図 1 において、300 ml までは次亜塩素酸ナトリウム水溶液の使用量の増加に伴って 2.92 までニッケルの酸化数が増えている。一方、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 1000 ml 以上使用しても、ニッケルの酸化数は 3.02 までしか変化していない。このことから、第 2 の活物質を得る場合、オキシ水酸化ニッケルにおけるニッケルの酸化数を 3.0 より小さく設定することが、反応効率および製造コストの観点から好ましいことがわかる。

【 0 0 4 1 】

（ii）活物質の調製

亜鉛を 5 重量％含有する水酸化ニッケル固溶体および前記水酸化ニッケルの 5

重量%の水酸化コバルトからなり、前記水酸化コバルトは前記水酸化ニッケル固溶体の粒子の表面に付着している粉末Gを準備した。水酸化ニッケル固溶体における純粋な水酸化ニッケルの含有比率は、92.4重量%である。

【0042】

粉末Gを水酸化ナトリウムを48重量%含有する水溶液で湿らせ、雰囲気酸素を供給しながら、また、雰囲気の温度を100℃に設定し、湿度を制御しながら乾燥させた。得られた粉末は、水洗、乾燥した。この操作で、水酸化コバルトはオキシ水酸化コバルトに酸化された。

【0043】

結果として、亜鉛を5重量%含有する水酸化ニッケル固溶体および前記水酸化ニッケルの約5重量%のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトは前記水酸化ニッケル固溶体の粒子の表面に付着している活物質粉末Hを得た。活物質粉末Hは、約0.1 S/cmの圧粉体導電率を示した。また、酸化還元滴定によると、オキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数は3.19であった。

【0044】

次に、純水1リットルに水酸化ニッケル固溶体粉末Aを100g添加し、次いで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素量：12重量%）を300ml加えて十分に攪拌した。その後、粉末を分離して水洗・乾燥した。得られたオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末をIとする。酸化還元滴定によると、粉末Iのニッケルの酸化数は2.92であった。

【0045】

60℃に加温した水酸化ナトリウムを30重量%含有する水溶液中に、粉末Iを投入し、オキシ水酸化ニッケルの約5重量%のオキシ水酸化コバルトが粉末Iの表面に析出するように、十分に攪拌しながら1モル/リットルの硫酸コバルト水溶液を滴下した。このとき、硫酸コバルトは、水酸化ナトリウム水溶液中でコバルト酸イオンとなったのち、粉末Iの表面にオキシ水酸化コバルトとして析出する。その後、粉末を分離して水洗・乾燥した。得られた粉末をJとする。

【0046】

次いで、粉末 J を酢酸水溶液中で加熱し、粉末 J 中のニッケル部分を水溶液に溶出させた。未溶出部分を ICP 分光分析、X 線回折および酸化還元滴定で調べた結果、未溶出部分は、コバルトの酸化数が 3.12 であるオキシ水酸化コバルトであった。

【 0 0 4 7 】

このことから、粉末 J は、亜鉛を約 5 重量%含有するオキシ水酸化ニッケル固溶体および前記オキシ水酸化ニッケルの約 5 重量%のオキシ水酸化コバルトからなり、前記オキシ水酸化コバルトが前記オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子の表面に付着した粉末であることがわかる。また、理論計算から前記オキシ水酸化ニッケルのニッケルの酸化数は 2.79 であると判断され、前記オキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数は 3.12 であると判断される。

【 0 0 4 8 】

(iii) 電池の作製

実施例の電池 1

粉末 H および粉末 J を重量比 85 : 15 で混合した。得られた混合物 100 重量部に対して、酸化イットリウムを 0.5 重量部、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース (CMC) を 0.1 重量部および結着剤であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 0.2 重量部添加し、所定量の純水を加えてペーストとした。次いで、発泡状ニッケルシートにペーストを充填し、乾燥し、加圧して正極 1 を得た。正極 1 に含まれるニッケルの平均酸化数は、 $2.12 \{ = (2 \times 85 \times 0.924 + 2.79 \times 15 \times 0.924) / (85 \times 0.924 + 15 \times 0.924) \}$ である。

【 0 0 4 9 】

一方、負極 1 は、水素吸蔵合金粉末、カーボンブラック、結着剤および増粘剤からなるペーストをパンチングメタルに塗着し、乾燥し、加圧して得た。

負極 1 の理論容量は、正極 1 の理論容量の 1.4 倍とした。正極の理論容量 C_p^0 は、正極に含まれる水酸化ニッケルの重量に、単位重量あたりの水酸化ニッケルの電気容量を掛けて算出した。そして、この値を基準に負極の理論容量 C_n^0 を設定した。水酸化ニッケルが 1 電子の交換を伴う反応をすると仮定した場合、水

酸化ニッケルの電気容量は 2 8 9 m A h / g である。

【 0 0 5 0 】

正極 1 と、負極 1 とを、それらの間に所定のセパレータを介在させて積層し、さらに捲回して、スパイラル状電極群を得た。この電極群は、その上下に正負の集電体を取り付けたあと、金属ケースに収容した。また、負極集電体と金属ケース底部、正極集電体と安全弁を備えた封口板の所定の箇所とを電氣的に接続した。金属ケースに電解液を注入したあと、金属ケースの開口部を封口して本発明の実施例の電池 1 を得た。

【 0 0 5 1 】

実施例の電池 2

正極 1 の理論容量の 1. 6 5 倍の理論容量を有する負極 2 を用いたこと以外、電池 1 と同様にして実施例の電池 2 を作製した。

【 0 0 5 2 】

実施例の電池 3

粉末 H および粉末 I を重量比 8 5 : 1 5 で混合したこと以外、正極 1 と同様にして、正極 2 を作製した。また、正極 2 を用い、正極 2 の理論容量の 1. 4 倍の理論容量を有する負極 3 を用いたこと以外、電池 1 と同様にして実施例の電池 3 を作製した。

【 0 0 5 3 】

正極 2 において、第 1 の活物質の水酸化ニッケル部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第 1 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分の総量の比率は、0. 0 4 { $= (85 \times 5 / 100 + 15 \times 0 / 100) / (85 + 15)$ } である。また、正極 2 に含まれるニッケルの平均酸化数は、2. 1 4 { $= (2 \times 85 \times 0. 924 + 2. 92 \times 15 \times 0. 924) / (100 \times 0. 924)$ } である。

【 0 0 5 4 】

実施例の電池 4 ~ 9

各活物質におけるオキシ水酸化コバルトの含有比率 a および b を $a = b$ に設定したうえで変化させ、第 1 の活物質の水酸化ニッケル部分および第 2 の活物質の

オキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第 1 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分の総量の比率が、0.01、0.03、0.07、0.10、0.15 および 0.20 である活物質を調製し、これを用いたこと以外、電池 1 と同様にして実施例の電池 4、5、6、7、8 および 9 を作製した。従って、電池 4 ～ 9 の正極が含んでいる第 1 の活物質および第 2 の活物質は、同比率のオキシ水酸化コバルトを含んでいる。

【 0 0 5 5 】

比較例の電池 1 0 および 1 1

活物質として、粉末 G のみを用いたこと以外、正極 1 と同様にして正極 3 を製造した。そして、正極 3 を用い、正極 3 の理論容量の 1.4 倍および 1.65 倍の理論容量を有する負極 4 および負極 5 を用いたこと以外、電池 1 および 2 と同様にして、比較例の電池 1 0 および 1 1 を作製した。

【 0 0 5 6 】

比較例の電池 1 2

活物質として、粉末 H のみを用いたこと以外、正極 1 と同様にして正極 4 を製造した。そして、正極 4 を用い、正極 4 の理論容量の 1.4 倍の理論容量を有する負極 6 を用いたこと以外、電池 1 と同様にして、比較例の電池 1 2 を作製した。

【 0 0 5 7 】

比較例の電池 1 3

100 g の粉末 G を水酸化ナトリウムを 30 重量%含有する水溶液 1000 ml および 12 重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 1000 ml の混合物中で攪拌しながら 10 分間処理し、粉末 K を得た。そして、粉末 H および粉末 K を重量比 75 : 25 で混合したこと以外、正極 1 と同様にして、正極 5 を作製した。また、正極 5 を用い、正極 5 の理論容量に対して 1.4 倍の理論容量を有する負極 7 を用いたこと以外、電池 1 と同様にして比較例の電池 1 3 を作製した。比較例の電池 1 3 は特開平 1 1 - 2 1 9 7 0 1 号公報に開示されている電池と同様の電池である。

【 0 0 5 8 】

以上、作製した実施例および比較例の電池は、いずれも 4 / 5 S C サイズのニッケル水素蓄電池である。セパレータには、親水性を付与したポリプロピレンの不織布を、電解液には 7 モル / リットルの K O H 水溶液に水酸化リチウム 1 水和物を 4 0 g / リットルの割合で添加したアルカリ水溶液を用いた。また、全ての電池内の空間は一定とした。

【 0 0 5 9 】

(iv) 電池の前処理

前記実施例の電池および比較例の電池は、製造後 2 4 時間放置した。次いで電池を 2 0 ℃で 0 . 1 A の電流値で 3 0 時間充電し、その後 2 0 ℃で 1 時間放置した。次いで、2 0 ℃で 0 . 4 A の電流値で電池電圧が 1 V になるまで電池を放電させた。この操作を 2 回繰り返した後、電池に 4 5 ℃で 1 週間のエージングを施し、評価用電池とした。

【 0 0 6 0 】

(v) 電池容量

各評価用電池を 2 0 ℃で 0 . 2 A の電流値で 1 5 時間充電し、その後 2 0 ℃で 1 時間放置した。次いで、2 0 ℃で 0 . 4 A の電流値で電池電圧が 1 V になるまで電池を放電させた。さらに、前記と同様に電池を充電し、1 0 A の電流値で電池を放電した。このときの放電時間から、放電電流値が 0 . 4 A および 1 0 A の場合の電池容量を算出した。また、放電電流値が 1 0 A の場合の電池容量 C_{10A} を放電電流値が 0 . 4 A の場合の電池容量 $C_{0.4A}$ で割って百分率値 (%) を求めた。結果の一部を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

(vi) 電池の内部圧力

放電状態の評価用電池の底部に穴を空け、その穴に圧力センサーを取り付けるとともに穴を密封した。そして、2 0 ℃で 2 . 0 A の電流値で電池を 1 . 2 時間充電した。そして、この間の最大の圧力 P_{max} (k g / c m²) を求めた。結果の一部を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

(vii) 放電リザーブの測定

満充電状態の電池のケース上部および底部を開放し、電解液を入れたビーカー中に浸漬した。さらにビーカー中に参照極である水銀電極 (Hg/HgO) を入れ、参照極に対する正極および負極の電位が測定できるようにした。そして、0.4 A の電流値で、正極から水素が、次いで負極から酸素が発生するまで、電池を放電し続けた。

【 0 0 6 3 】

放電リザーブ (mA h) は、負極の電位が約 -0.9 V から -0.6 V (対 Hg/HgO) になるまでの電気量 (負極容量 C_n) から、正極の電位が約 0.5 V から -0.1 V (対 Hg/HgO) になるまでの電気量 (正極容量 C_p) を差引いて求めた。得られた放電リザーブ R_{dis} (mA h) は、正極容量 C_p (mA h) で割って百分率値 (% : 対正極容量) に変換した。結果の一部を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

(viii) 容量維持率

単位時間あたりの温度上昇を検知する充電制御方式 ($\Delta T/\Delta t$) のもと、4.0 A の電流値で電池を充電し、1 時間休止後、1.0 A の電流値で電池電圧が 0.6 V になるまで電池を放電させるサイクルを 20℃ で繰り返した。そして、500 回目の放電容量 C_{500} を初期の放電容量 C_{ini} で割って百分率値 (% : 対初期容量) を求めた。結果の一部を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

実施例の電池	$C_n^0 \div C_p^0$	$C_{0.4A}$ (mAh)	$C_{10A} \div C_{0.4A}$ $\times 100(\%)$	P_{max} (Kg/cm ²)	$R_{\text{dis}} \div C_p$ $\times 100(\%)$	$C_{500} \div C_{\text{ini}}$ $\times 100(\%)$
1	1.40	2300	97.3	6.0	5	95
2	1.65	2000	97.4	2.5	5	99
3	1.40	2325	96.7	6.5	5	94

【 0 0 6 6 】

【表 2】

比較例の電池	$C_a^0 \div C_p^0$	$C_{0.4A}$ (mAh)	$C_{10A} \div C_{0.4A}$ $\times 100(\%)$	P_{max} (Kg/cm ²)	$R_{dis} \div C_p$ $\times 100(\%)$	$C_{500} \div C_{ini}$ $\times 100(\%)$
1 0	1. 4 0	2 3 0 0	9 7. 5	1 9. 0	2 5	6 2
1 1	1. 6 5	2 0 0 0	9 7. 3	6. 5	2 5	9 5
1 2	1. 4 0	2 3 0 0	9 7. 4	1 5. 5	2 0	7 9
1 3	1. 4 0	2 1 8 5	9 8. 1	7. 0	- 5	8 8

【 0 0 6 7 】

表 1 および 2 からわかるように、実施例の電池 1 は、比較例の電池と比較して負極容量を削減した状態でも高率放電特性を損なわず、容量維持率も高い。このことは、実施例の電池のように放電リザーブを削減しても、放電特性が劣化しないこと、および負極容量が少ない場合でも、充電リザーブが適量確保されていることを示している。また、実施例の電池 2 は、充電リザーブが多く設定されているため、より長寿命である。また、実施例の電池 3 は、電池 1 とほぼ同等の性能が得られている。

【 0 0 6 8 】

一方、比較例の電池 1 3 は、電池 1 と同等の容量の正極を用いているにもかかわらず、放電リザーブが適正でないため、電池容量が低く、容量維持率も低いことがわかる。これは、負極の放電容量が正極の放電容量よりも少なく、負極が、負極の腐食が起こる電位に曝されたためと考えられる。

【 0 0 6 9 】

一方、電池 1 および電池 4 ～ 9 の電池容量を図 2 に示す。図 2 から、第 1 の活物質の水酸化ニッケル部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第 1 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分の総量の比率と、電池容量との関係が理解できる。

【 0 0 7 0 】

図 2 は、前記比率が 0. 0 1 より小さい場合および 0. 2 より大きい場合、電池容量が低くなることを示している。これは正極のエネルギー密度（＝活物質充填密度×活物質利用率）が小さくなったためである。

表 1 および 2 に示す電池性能の差は、正極活物質におけるニッケルの酸化数と、第 1 の活物質および第 2 の活物質の混合比によって変化する放電リザーブおよ

び充電リザーブの差に起因する。従って、水酸化ニッケル固溶体粉末が、コバルト、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウムなどの元素を含有する場合には、各元素に固有の効果も独立に発揮される。

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

本発明のアルカリ蓄電池用ペースト型正極を用いれば、負極の放電リザーブを適正量に制御することができる。その結果、高容量かつ長寿命で低コストなアルカリ蓄電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

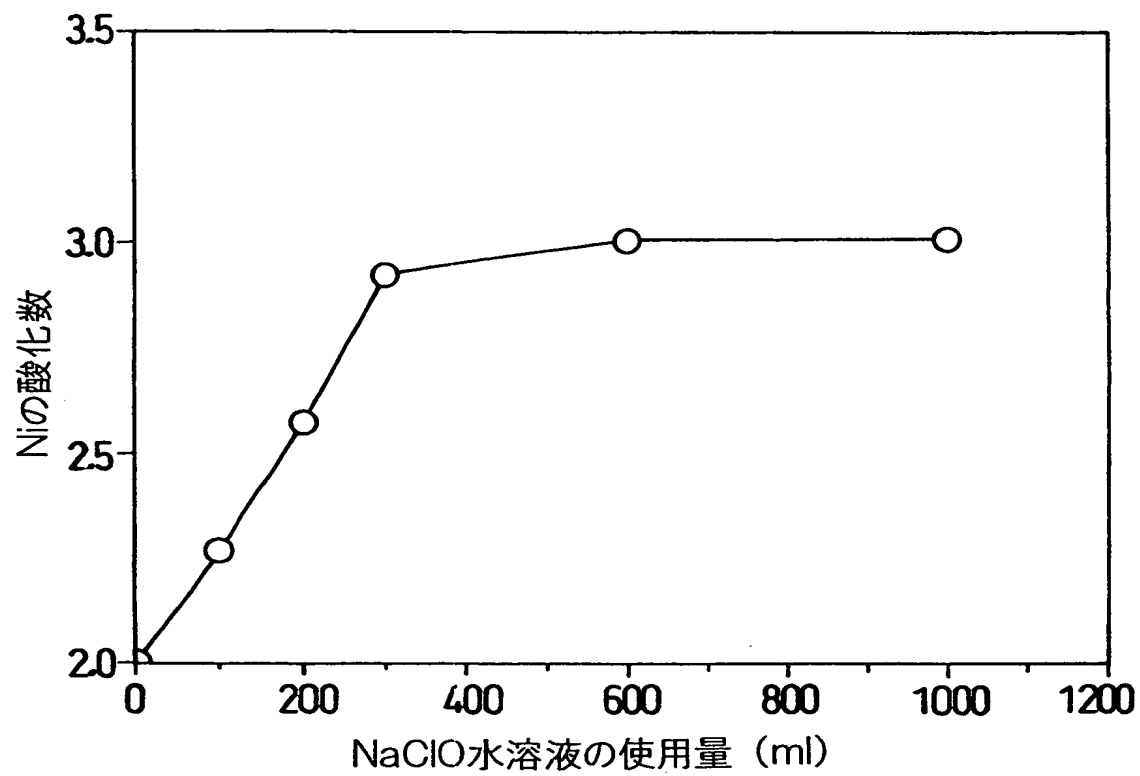
次亜塩素酸ナトリウム水溶液の使用量とオキシ水酸化ニッケルのニッケルの酸化数との関係を示す図である。

【図 2】

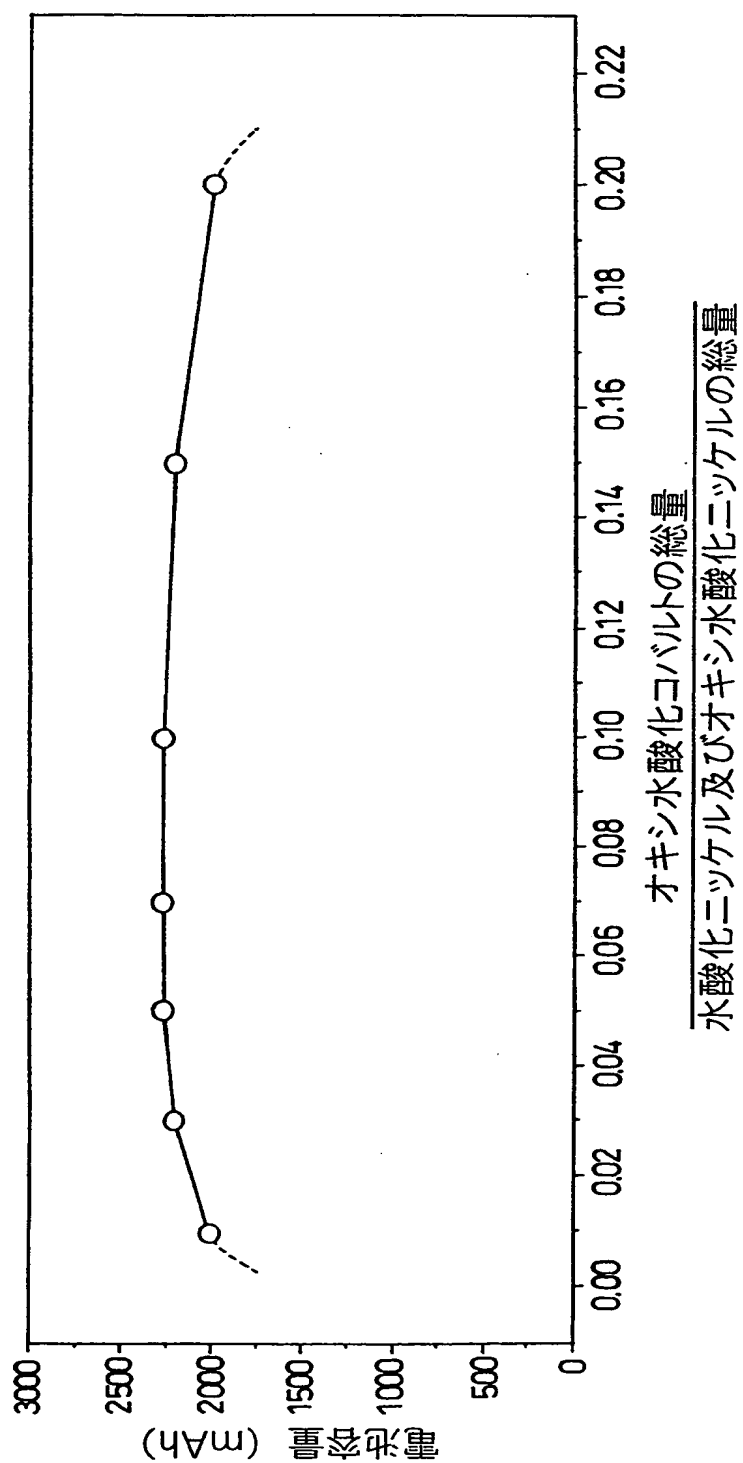
第 1 の活物質の水酸化ニッケル部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化ニッケル部分の総量に対する第 1 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分および第 2 の活物質のオキシ水酸化コバルト部分の総量の比率と、電池容量との関係を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極の放電リザーブが適正量に制御された、高容量かつ長寿命で低コストなアルカリ蓄電池を得るためのペースト型正極を提供する。

【解決手段】 X重量部の水酸化ニッケル粒子およびその表面に付着した水酸化ニッケルの a 重量%のオキシ水酸化コバルトからなる第1の活物質と、ニッケルの酸化数が α である Y 重量部のオキシ水酸化ニッケル粒子およびその表面に付着したオキシ水酸化ニッケルの b 重量%のオキシ水酸化コバルトからなる第2の活物質を含み、 $2.5 \leq \alpha < 3.0$ 、 $0.01 \leq (aX/100 + bY/100) / (X+Y) \leq 0.20$ 、 $0 < b \leq a \leq 10$ または $0 = b < a \leq 10$ 、および $2.1 \leq (2X + \alpha Y) / (X+Y) < 2.2$ を満たすアルカリ蓄電池用ペースト型正極。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-297499
受付番号	50001258643
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年10月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 9月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社